

L11 ANSWER 54 OF 68 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS

AN 1985:616319 CAPLUS

DN 103:216319

TI **Polyoxymethylene** blends

IN Matsuzaki, Kazuhiko; Hamada, Minoru

PA Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 13 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C08L059-00

ICI C08L059-00, C08L059-04, C08L101-00

CC 37-3 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 60144352	A2	19850730	JP 1984-305	19840106
	JP 03039547	B4	19910614		
PRAI	JP 1984-305		19840106		

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-144352

⑬ Int. Cl.

C 08 L 59/00
 //C 08 L 59/00
 59/04
 101/00

識別記号

厅内整理番号

2102-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 ポリアセタール組成物

⑯ 特願 昭59-305

⑰ 出願 昭59(1984)1月6日

⑱ 発明者 松崎 一彦 倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

⑲ 発明者 浜田 稔 倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

⑳ 出願人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明　　細　　目

1. 発明の名称

ポリアセタール組成物

2. 特許請求の範囲

(1)(A) ポリアセタール-L 5～90質量%

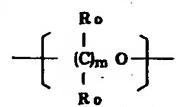
(例) ポリアセタール部分と、ソフトセグメントとハードセグメントとを有し-120～+40°Cの二次転移温度を有する柔可塑性エラストマー部分とより構成され、微平均分子量が10,000～500,000の間にあるアセタール共重合体 9.7.5～5質量%。

(C) エチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマー 1.0～4.0質量%

よりなるポリアセタール組成物

(2) 成分Aのポリアセタールもしくは成分Bのポリアセタール部分が、オキシメチレン単位 $-\text{CH}_2\text{O}-$ の繰り返しよりなるポリアセタール半独立合体である特許請求の範囲オ1項記載の組成物

(3) 成分Aのポリアセタールもしくは成分Bのポリアセタール部分が、オキシメチレン単位の繰り返しよりなる共重合体中に、オキシアルキレン単位



(Ro: 水素、アルキル基、フェニル基より選ばれ、各々同一であつても異なっていても良い。 $\text{m=2} \sim 6$) がランダムに挿入された構造を有するポリアセタール共重合体である特許請求の範囲オ1項記載の組成物

(4) オキシアルキレン単位が、オキシエチレン単位モ $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ 子である特許請求の範囲オ1項またはオ3項記載の組成物

(5) オキシアルキレン単位が、オキシテトラメチレン単位モ $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ 子である特許請求の範囲オ1項またはオ3項記載の組成物

(6) 成分Bのエラストマー部分が、ポリオレフィン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマ

- ー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー及びポリウレタン系エラストマーより成る群から選ばれたエラストマーである特許請求の範囲オ1項記載の組成物
- (7) ポリオレフイン系エラストマーが、変性エチレン-プロピレンコポリマー、変性エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーである特許請求の範囲オ1項又はオ6項記載の組成物
- (8) ポリスチレン系エラストマーがポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマー、水素添加ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマーおよび変性水素添加ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマーより成る群から選ばれたエラストマーである特許請求の範囲オ1項又はオ6項記載の組成物
- (9) ポリエステル系エラストマーが、ポリブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーもしくはポリエチレン・ブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーである特許請求

- 求の範囲オ1項又はオ6項記載の組成物
- (10) ポリアミド系エラストマーが、ナイロン-6-ポリプロピレングリコールブロックコポリマーもしくはナイロン-6-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーである特許請求の範囲第1項又は第6項記載の組成物
- (11) ポリウレタン系エラストマーが、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレングリコール及びポリテトラメチレングリコールより合成されたポリウレタンである特許請求の範囲オ1項又はオ6項記載の組成物
- (12) 成分Bのアセタール共重合体のエラストマー部分含有率が10~80重量%の範囲にある特許請求の範囲オ1項記載の組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なポリアセタール組成物に関するものであり、特に従来にない優れた衝撃特性を有するポリアセタール組成物に関するものである。ポリアセタールの衝撃特性を改良する試みは従来より数多くなされている。例えば特公昭45-

18023号公報においてはいわゆるアイオノマーの添加が、特公昭45-26231号公報においては、エチレン-アクリル酸共重合体の添加が、特公昭50-33095号公報においては脂肪族ポリエーテルの添加が提案されている。

結晶性直合体であるポリアセタールと、これらの公報に提案されている非晶性直合体とは容易に混合・溶解されず、両者の均一な組成物をつくるには若干の困難である。このためこれらの公報において提案されている組成物では衝撃特性の改良が十分ではなく、成形品の外観も不良である。

不均一混合・溶解を改良するために特公昭47-19425号公報においては、遊離のアミノ基含有のトリオキサンコポリマーとイソシアネート基含有ポリエーテルとを反応させる事が述べられている。この方法ではトリオキサンコポリマー中の二トロ基をアミノ基に還元する事が必要であり、過元操作中に直合体は激しく分解する欠陥を有している。

また特開昭54-155248号公報においてはエラ

ストマーと加工助剤であるセグメント化ポリエステル、ポリウレタンとをポリオキシメチレンに添加する事が提案されている。この方法を採用する事によって、衝撃値は改良されるものの、成形品の外観は依然として不良である。これは加工助剤たるセグメント化ポリエステル、ポリウレタンを用いてもエラストマーとポリオキシメチレンとの均一混合・溶解が不十分である事に起因するものである。またこの組成に基づく成形品は、セグメント化ポリエステル、ポリウレタンの添加により強度・剛性が大きく低下している。強度・剛性の低下はどの比較例で明白となる。ポリアセタールは、バランスのとれた物性を有する点により、エンジニアリングプラスチックスとして有用されている。この発明の組成物の様に、強度・剛性を犠牲にしてまでも、衝撃特性を向上させようとする試みは必ずしも有利な方向とは言い難い。

本発明者らは、ポリアセタールの衝撃特性を向上させる方法について広範に検討した結果、これまでのアセタール直合体組成物には見られない抜

群の物理特性を有するポリアセタール組成物を見い出し、本発明を完成するに至つた。しかもこの組成物には、高い強度・剛性が維持されており、この組成物は高度にバランスのとれた組成物と呼ばれるに似合しいものである。

即ち本発明は、(A)ポリアセタール 1.5~9.0 且々 %、(B)ポリアセタール部分と、ソフトセグメントとハードセグメントとを有し-120~+40°C の二次転移温度を有するエラストマー部分とより構成され、微平均分子量が 10,000~500,000 の間にあるアセタール共立合体 9.7.5~5 且々 %、(C)エチレン-ブロビレン-ジエンターポリマー 1.0~4.0 且々 % の三つの成分よりなる物理特性に優れたポリアセタール組成物に関するものである。

本発明のポリアセタール組成物は、例えばアイソクトド環値（ノット付き）8~100 mm²/mm の値を有し、従来にない優れた物理特性を有している。

ポリアセタールは、エンジニアリングプラスチクスとして、近年需要がますます増大しており、

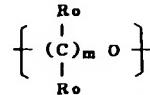
ポリアセタールの物理特性の向上は大きな工業的意義を持つものである。

次に本発明のポリアセタール組成物を詳細に説明する。

本発明において、成分 A のポリアセタールもしくは成分 B のポリアセタール部分（セグメント）には、ポリアセタール単独重合体とポリアセタール共立合体とが含まれる。

ポリアセタール単独重合体とは、オキシメチレン単位 + CH₂O + の繰り返しによる重合体であり、ホルムアルデヒド、トリオキサンを単独重合させる事によつて得られる。

ポリアセタール共立合体とはオキシメチレン単位よりなる連鎖中に、オキシアルキレン単位



（Ro：水素、アルキル基、フェニル基より選ばれ、各々同一であつても異なつても良い。m = 2~6）がランダムに挿入された重合

体である。

ポリアセタール共立合体中のオキシアルキレン単位の挿入率は、オキシメチレン単位 100 モルに対して 0.05~5.0 モル、より好ましくは 0.1~2.0 モルである。

オキシアルキレン単位の例としては、オキシエチレン単位、オキシブロビレン単位、オキシトリメチレン単位、オキシテトラメチレン単位、オキシブチレン単位、オキシフエニルエチレン単位等がある。

これらのオキシエチレン単位の中でも、ポリアセタール組成物の物性を向上させる観点より、オキシエチレン単位モ (CH₂)₂O 子及びオキシテトラメチレン単位モ (CH₂)₄O 子が特に好ましい。

ポリアセタール共立合体は、ホルムアルデヒド、トリオキサン及びポリオキシメチレンから選ばれた化合物と現状エーテルとを共立合する事によつて得られる。

次に本発明において、成分 B として用いられるアセタール共立合体は、ポリアセタール部分（セ

グメント）とソフトセグメントとハードセグメントとを有し-120~+40°C の二次転移温度 (Tg、ガラス転移温度) を有する熱可塑性エラストマー部分（セグメント）とより構成され、微平均分子量が 10,000~500,000 の間にあるブロック共立合体もしくはグラフト共立合体である。

ここでブロック共立合体とは、ポリアセタール部分(A)とエラストマー部分(B)とより構成される A-B 型のジブロック共立合体もしくは A-B-A 型のトリブロック共立合体である。またグラフト共立合体とは、エラストマー部分を幹ポリマーとし、ポリアセタール部分を枝ポリマーとする重合体である。

またエラストマー部分とは、熱可塑性の重合体であり、無定形であり二次転移温度の低いセグメント（ソフトセグメント）と、熱可逆的な架橋・結合構造をつくるセグメント（ハードセグメント）との共立合体である。

ここでエラストマー部分の二次転移温度は、-120~+40°C の間にある事が必要である。-120

- + 40℃の二次転移温度を有するエラストマー部分を用いる場合に限つて、組成物の物理特性の向上が著るしい。

アセタール共重合体の数平均分子量は、10,000～500,000の間にある事が必要である。数平均分子量が10,000以上の場合には、組成物の物理特性の向上が顕著であり、一方数平均分子量が500,000以下の場合には、もう一方の成分であるポリアセタールとの均一混合・溶融が容易となる。

アセタール共重合体の成分であるエラストマー部分は、本発明においては、ポリオレフィン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー及びポリウレタン系エラストマー等より成る群から選ばれる。

エラストマーのオ1のグループであるポリオレフィン系エラストマーには、変性エチレン-プロピレンコポリマー及び変性エチレン-プロピレン-ジエンター-ポリマーがある。ここでエチレン、プロピレンとターモノマーとして共重合されるべ

きジエンには、ジシクロベントジエン、エチリデンノルボルネン、メチレンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン等がある。

エチレン-プロピレンコポリマー(EPM)、エチレン-プロピレン-ジエンター-ポリマー(EPDM)は、過酸化物の存在下もしくは過酸化物なしで、無水マレイン酸、アクリルアミド、アクリル酸、メタアクリル酸、アクリル酸2-エチルヒドロキシル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸2-エチルヒドロキシル等のメタアクリル酸エステル、アリルアルコール等の不飽和化合物によつて変性される。

本発明では不飽和化合物で変性されたエチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンター-ポリマーが用いられる。

エラストマー部分のオ2のグループは、ポリスチレン系エラストマーであり、ポリスチレンをハードセグメントとするものである。ポリスチレンと組み合わされるべきソフトセグメントには、ポリブタジエン、ポリイソブレン等のジエン系、水

溶添加ポリブタジエン、水溶添加ポリイソブレン等の水溶添加ジエン系がある。これらのポリスチレン系エラストマーの中でも特にポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマー及び水溶添加ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマーが好ましい。また本発明では変性ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマー、変性水溶添加ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマー等の変性を受けた丘合体も用いる事が出来る。

エラストマー部分のオ3のグループは、ポリエステル系エラストマーであり、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、変性ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-ブチレンテレフタレート等のポリエステルをハードセグメントとするものである。ポリエステルと組み合わされるべきソフトセグメントには、ポリブロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル、

これらのポリエスチル系エラストマーの中でも

特にポリブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー、ポリエチレン-ブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーが好ましい。

エラストマー部分のオ4のグループは、ポリアミド系エラストマーであり、ナイロン6、ナイロン6·6、ナイロン6·10、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミドをハードセグメントとするものである。ポリアミドと組み合わされるべきソフトセグメントには、ポリブロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンサクシネット等のポリエスチルがある。これらのポリアミド系エラストマーの中でも特にナイロン6-ポリブロピレングリコールブロックコポリマー、ナイロン6-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーが好ましい。

エラストマー部分のオ5のグループは、ポリウレタンエラストマーであり、ウレタンをハードセグメントとするものである。

ここでウレタンは、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネートとエチレングリコール、テトラメチレングリコール等のグリコールとを反応させるひによつて得られる。

ウレタンと組み合わされるべきソフトセグメントにはポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート等のポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルジオールがある。

これらのポリウレタン系エラストマーの中でも特に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレングリコール及びポリテトラメチレングリコールより合成されたポリウレタンが好ましい。

ここでアセタール共重合体の具体例を次に示す。

(1) ジブロック共重合体(A-B型)

ポリアセタール・ポリスチレン-ポリブタジ

エンブロックポリマー、ポリアセタール・ポリエチレン・ブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックポリマー、ポリアセタール・ナイロン6-ポリプロピレングリコールブロックポリマー(アジビン酸連結)

(2) トリブロック共重合体(A-B-A型)

ポリアセタール・水素添加ポリスチレン-ポリブタジエンブロックポリマー、ポリアセタール・ポリブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックポリマー、ポリアセタール・ナイロン6-ポリテトラメチレングリコールブロックポリマー(コハク酸連結)、ポリアセタール・ポリウレタン(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレングリコール及びポリテトラメチレングリコールを主原料として合成されたポリウレタン)

(3) グラフト共重合体

ポリアセタール・無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンコポリマー(無水マレイン酸変

性エチレン-プロピレンコポリマーを幹ポリマーとし、ポリアセタールを枝ポリマーとする(丘合体)、ポリアセタール-メタアクリル酸2-エチルヒドロキシル(HEMA)変性エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンターポリマー(HEMA-EPMと略記、HEMA-EPMを幹ポリマーとし、ポリアセタールを枝ポリマーとする丘合体)。

ここでこれ等のアセタール共重合体のエラストマー部分含有率は、1.0~8.0丘合%の範囲にあるひが必要である。エラストマー部分の含有率が低過ぎる場合には、組成物の衝撃特性の向上が見られず、逆に高過ぎる場合には組成物の強度・剛性の低下が見られる。

次に本発明においては、成分Cとしてエチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーが用いられる。ここでエチレン-プロピレンとターモノマーとして丘合されるべきジエンには、ジシクロベンタジエン、エチリデンノルボルネン、メタレンノルボル

ネン、1,4-ヘキサジエン等がある。

い本発明の組成物において、成分Aのポリアセタールの組成率は、1.5~9.0丘合%の範囲に、成分Bのアセタール共重合体の組成率は、97.5~5丘合%の範囲に、また成分Cのエチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーの組成率は、1.0~4.0丘合%の範囲にあるひが必要である。

アセタール共重合体の組成率が5丘合%以上の場合には、組成物の衝撃特性の向上が顕著であり、またポリアセタールとエチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーとの混合性が良好となる。一方アセタール共重合体の組成率97.5丘合%以下のポリアセタール組成物を製造するには、直合技術上極めて容易である。従つてこの2つの例よりアセタール共重合体の組成率は、97.5~5丘合%の間で設定される。

次にエチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーの組

成率が 1.0 重合 % 以上の場合には、組成物の衝撃特性の向上が見られる。一方組成率が 4.0 重合 % 以下の場合には、ポリアセタールと、エチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーとの混合性が良好となる。従つてこの 2 つの割合よりエチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーの組成率は、1.0 ~ 4.0 重合 % の間で設定される。

ここでポリアセタール組成物の衝撃特性を更に向上させるためには、成分 A のポリアセタールの組成率は 4.0 ~ 8.0 重合 % の範囲に、成分 B のアセタール共重合体の組成率は、9.4 ~ 1.0 重合 % の範囲に、成分 C のエチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーの組成率は、2.0 ~ 3.5 重合 % の範囲にある事がより好ましい。

本発明の組成物は、各々の成分を通常の押出機等の中で混合する事によつても得られるし、あるいは、ポリアセタールとアセタール共重合体の混

合物を重合反応によつて同時に得て、これにエチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーを加え、次いで押出機の中で混合する事によつても得られる。

本発明の組成物には、ポリアセタールの安定剤として従来公知の化合物を更に添加して用いる事も可能である。公知の安定剤のオ 1 は熱安定剤であり、アミド化合物、ポリアミド、アミジン化合物、メラミン、ポリビニルビロリドン、カルボン酸金属塩等がある。

公知の安定剤のオ 2 は酸化防止剤であり、ヒンダードフェノール化合物等がある。

また、公知の安定剤のオ 3 は光安定剤であり、ベンゾトリアゾール化合物、ヒドロキシベンゾフェノン化合物等がある。

これらの安定剤は通常ポリアセタール組成物 100 重合部に対して、0.05 ~ 1.0 重合部、より好ましくは、0.08 ~ 3 重合部添加される。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。尚実施例中の測定項目は次の通りである。

M I : 無水酢酸を用いた末端安定化の終了した重合体組成物 100 部に、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-test-ブチルフェノール) 0.25 部、ナイロン 6-6 0.50 部を添加し、50 口の押出機を用いてペレット化した。このペレットの M I を、ASTM-D 1238-57T に準じて測定。M I は分子量の尺度である。

・アイソツト衝撃値(ノック付き)：上記のペレットを射出成形機を用いて平板に成形した。この平板より試験片を切削し、ASTM-D 256 に準じて測定。アイソツト衝撃値の大きいほどが衝撃特性に優れる。

振動疲労特性：平板より試験片を切削し、ASTM-D 671 に準じて 20 °C、繰り返し振動サイクル 1800 回/分で測定。10°回繰り返し振動を与えた時の試験片を破壊させない最大応力 = 疲労強度をもつて耐疲労性の指標となる。疲労強度の大きいほどが耐疲労性に優れている。

引張強度：平板より試験片を切削し、ASTM-D 638 に準じて測定。引張強度の大きいほどが強度

・剛性に優れている。

実施例 1

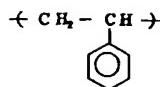
(1) ポリアセタール組成物の製法

1-1. ポリアセタール(成分 A)

純度 99.9 % のホルムアルデヒドガスを 1 時間当り 100 部(以下、部は重合部を示す。)の割合で、分子量調節剤として、0.12 gr/g のメタノール、重合触媒として 3.5×10^{-4} mol/g のジブチル鉄ジメトキシドを含むトルエン 500 部中に 3 時間逆流して供給した。分子量調節剤、重合触媒を上記の濃度で含有するトルエンも 500 部/hr の割合で 3 時間逆流して供給し、重合温度はこの間 59 °C に維持した。重合体をトルエンより分離し、洗浄・乾燥を行ない重合体 283 部を得た。次いでこの重合体の末端を無水酢酸で封鎖し、熱的に安定化されたポリアセタール単独重合体を得た。

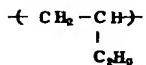
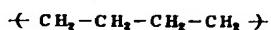
1-2. アセタール共重合体(成分 B)

純度 99.9 % のホルムアルデヒドガスを 1 時間当り 100 部の割合で、分子量調節剤として



5.5.2 gr./ℓの水素添加ポリスチレンーポリブタジエンブロックコポリマー、直合触媒として2.5mol/ℓのジブチル鉄ジメトキシドを含むトルエン500部中に3時間逆流して供給した。分子量調節剤、直合触媒を上記の濃度で含有するトルエンも500部/ℓの割合で3時間逆流して供給し、直合温度はこの間57℃に維持した。直合体をトルエンより分離し、洗浄乾燥を行ない直合体405部を得た。次いでこの直合体の末端を無水酢酸で封鎖し、熱的に安定なアセタール共直合体を得た。ここで分子量調節剤として用いた水素添加ポリスチレンーポリブタジエンブロックコポリマーは、以下のソフトセグメントとハードセグメントより構成され、直合体末端は水酸基を1個有するものである。

ソフトセグメント(ユニット)



ハードセグメント(ユニット)

尚この直合体のエラストマー部分含有率は4.2直合%であり、数平均分子量は 7×10^4 である。

1-3 エチレン-プロピレンコポリマー(成分C)

$\text{VOCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}$ を触媒としてエチレンとプロピレンを共直合し、ランダムコポリマーを得た。尚本直合体のエチレン含有率は7.2mol%，M.Iは0.4 gr/10分(190℃)である。

(2) 錠成物

(1) 得た成分A，B，Cを以下の組成で混合し、50mm押出板を用いて均一化せしめた。

成分A ポリアセタール(単独直合体) 7.0 直合%

成分B アセタール共直合体 1.5 直合%

成分C エチレン-プロピレンコポリマー 1.5 直合%

この錠成物の物性値は次の通りであり、優れた耐候性と同時に、耐候劣性、強度・剛性も併せ持っている。

M.I 9.0 (gr/10分)

アイソクトラル直合率 25.3 (mm/mm)

疲労強度 25.5 (kg/cm²)

引張強度 58.0 (kg/cm²)

実施例2

(3) ポリアセタール錠成物の製法

3-1 ポリアセタール(成分A)

無水のトリオキサン9.8%とエチレンオキシド2%とを2枚のガム紙を有するニードー中で混合後、直合触媒としての三溴化ホウ素ジブチルエーテートを加え直合を開始せしめた。

80℃に215分間直合後、トリブチルアミンを加え直合を停止せしめた。この直合体にトリエチルアミン-水の混合物を加え、ペント付30mm押出板に供給し、直合体の末端安定化を行ない熱的に安定なポリアセタール共直合体を得た。

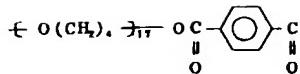
尚この直合体中のカギシェレシ単位押入率は

1.5 mol%である。

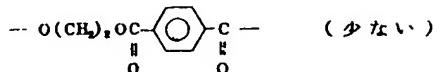
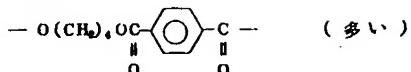
3-2 アセタール共直合体(成分B)

無水のホルムアルデヒドとエチレンオキシドとを、分子量調節剤としてポリブタレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロブックコポリマー、直合触媒としてジメチルジステアリルアンモニウムアセテートと三溴化ホウ素ジブチルエーテートとを共存するトルエン中に供給し直合せしめた。直合体は無水酢酸を用いた末端封鎖により安定化せしめた。ここで分子量調節剤として用いたポリブタレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロブックコポリマーは、テレフタル酸ジメチル、エチレングリコール、テトラメチレングリコール及びポリテトラメチレングリコールを原料として合成した直合体であり、直合体の末端に水酸基とカルボキシル基とを各々1個有し、以下のソフトセグメントとハードセグメントより主として構成されるものである。

ソフトセグメント



ハードセグメント



尚この重合体のエラストマー部分含有率は 4.6 重量% であり数平均分子量は 4×10^4 である。またポリアセタール部分には、オキシエチレン単位が 1.5 mol-% 押入されている。

3-3 エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー

エチレン、プロピレン及びエチリデンノルガルネンを原料として、ランダムターポリマーを得た。

(4) 組成物

(3)で得た成分 A, B, C を以下の組成で混合し、5.0 mm押出機を用いて均一化せしめた。

成分 A ポリアセタール(共重合体) 5.5 重量%

に 3 時間混練して供給した。

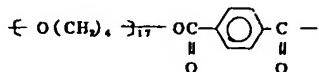
ここで分子量調節剤として用いたポリブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーは以下の原料より合成した 2 個の水酸基末端を有し、以下のソフトセグメントとハードセグメントとを有する重合体である。

テレフタル酸ジメチル

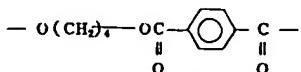
テトラメチレングリコール

ポリテトラメチレングリコール

ソフトセグメント



ハードセグメント



分子量調節剤及び重合触媒を上記の濃度で含有するトルエン 500 部/hr の割合で 3 時間混練して供給し、重合温度はこの間 62°C に維持した。重合体をトルエンより分離し、次いで洗浄

特開昭60-144352 (8)

成分 B アセタール共重合体 2.0 重量%

成分 C エチレン-プロピレン-エチリ

デンノルガルネンターポリマー 2.5 重量%

この組成物の物性値は次の通りであり、優れた衝撃特性を有している。

M I 4.0 (gr/10 分)

アイソツト衝撃値 23.7 (kg·cm/cm)

疲労強度 250 (kg/cm²)

引張強度 520 (kg/cm²)

実施例 3

(5) ポリアセタール組成物の製法

5-1 ポリアセタール及びアセタール共重合体 (成分 A, B)

無水のホルムアルデヒドガスを 1 時間当り 100 部の割合で、分子量調節剤として、0.081 gr/l のメタノール及び 4.6.0 gr/l のポリブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー、重合触媒として、 3.0×10^{-4} mol/l のジメチルジステアリルアノニモニウムアセテートを含むトルエン 500 部中

乾燥を行ない重合体 432 部を得た。この重合体をアセチル化して安定化せしめた。

次いで赤外線吸収スペクトル法及びツアイゼル法を用いて重合体の末端基分析・定性を行なつた。その結果得られた重合体は次の 2 種類の重合体より成り立つてゐる事が明らかになつた。

ポリアセタール(単独重合体) 4.3 重量%

アセタール共重合体 5.7 重量%

尚アセタール共重合体のエラストマー部分含有率は 5.2 重量% であり、数平均分子量は 2.5×10^4 である。

5-2 エチレン-プロピレンコポリマー

エチレン及びプロピレンを原料としてランダムコポリマーを得た。この重合体のエチレン含有率は 6.7 mol-%, M I は 0.2 gr/10 分 (190°C) である。

(6) 組成

(5)で得た成分 A, B, C は以下の組成で混合し、3.0 mm 二輪押出機を用いて均一化せしめた。

成分 A ポリアセタール(単独重合体) 3.2 重量%

特開昭60-144352(9)

成分 B	アセタール共重合体	43 重合%
成分 C	エチレン-プロピレンコポリマー	25 重合%

この組成物の物性値は次の通りであり、優れた物理特性を有している。

M I	2.6 (gr/10分)
アイソソフト衝撃値	3.9.4 (kg·cm/cm)
疲労強度	250 (kg/cm²)
引張強度	550 (kg/cm²)

実施例 4

(7) ポリアセタール組成物の製法

7-1 ポリアセタール及びアセタール共重合体 (成分 A, B)

ホルムアルデヒドを100部/hr、エチレンオキシドを22部/hrの割合で、分子量調節剤として、0.014gr/gの水及び41.6.gr/gのナイロン6—ポリブロビングリコールブロックコポリマーを含むトルエン500部中に5時間攪拌して供給した。

ここで分子量調節剤として用いたエラストマーは、以下の原料より合成し、アミノ基末端を

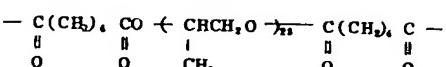
酢酸にて封鎖したカルボキシル基末端を1個有する重合体である。

ポリブロビングリコールとアジピン酸とを反応させたブレポリマー

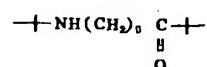
—カブロラクタム重合体(ナイロン6)

またこの重合体は以下のソフトセグメント及びハードセグメントより成り立っている。

ソフトセグメント



ハードセグメント



分子量調節剤を上記の濃度で含有するトルエンも、500部/hrの割合で5時間連続して供給した。また重合触媒としてテトラブチルアンモニウムアセテート及び三溴化ホウ素ジブチルエーテレートを各々0.03部/hr、0.08部/hrの割合で別々の導管を通して5時間連続的に供給し、重合温度はこの間60°Cに維持した。

重合体をトルエンより分離し、次いで洗浄・乾燥を行ない重合体582部を得た。

得られた重合体は末端をアセチル化するによつて安定化せしめた。

尚この重合体は末端分析、エラストマー含有率分析の結果、次の2種類の重合体より成り立っている事が明らかになつた。

ポリアセタール(共重合体) 41 重合%

アセタール共重合体 59 重合%

尚アセタール共重合体中のエラストマー部分含有率は3.5 重合%であり、微平均分子量は 2.5×10^4 である。またポリアセタール及びアセタール共重合体のポリアセタール部分にはオキシエチレン単位が1.5 mol%挿入されている。

7-2 エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー

エチレン、プロピレン及びジエンターポリマーとしてランダムターポリマーを得た。

(8) 錠成物

(7)で得た成分A, B, Cを以下の組成で混合

し、3000二重押出機を用いて均一化せしめた。

成分 A ポリアセタール(共重合体) 3.5 重合%

成分 B アセタール共重合体 5.0 重合%

成分 C エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー 1.5 重合%

この組成物の物性値は次の通りであり、優れた物理特性を有している。

M I 6.5 (gr/10分)

アイソソフト衝撃値 26.3 (kg·cm/cm)

疲労強度 255 (kg/cm²)

引張強度 550 (kg/cm²)

実施例 5

(9) ポリアセタール組成物の製法

9-1 ポリアセタール及びアセタール共重合体 (成分 A, B)

減圧下にて十分乾燥されたポリオキシメチレン5.02g、エチレングリコールホルマール42.0gr、分子量調節剤として酢酸2.1gr、無水マレイン酸変性水素添加ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマー3.25g、シク

特開昭60-144352(10)

ロヘキサン 50cc を反応槽に仕込んだ。ここで分子量調節剤として用いたエラストマーは、リピング重合法によつて合成したポリスチレンーポリブタジエンブロックコポリマーを水添後、押出機中で無水マレイン酸にて変性した直合体であり、直合体中に無水カルボン酸基を3個有するものである。

仕込みの後、反応槽の内容物を70℃に加熱昇温した。反応槽に三弗化ホウ素ジブチルエーテレート 1.25gr を加えて反応を開始した。反応槽の内温を70℃に30分間維持した後、1.50gr のトリブチルアミンを含む5.70gr のシクロロヘキサンを加えて反応を停止した。直合体を沪別後、大皿のトルエンにて5回洗浄し、8.18g の直合体を回収した。次いでこの直合体にトリエチルアミン-水を加え、5.0mm押出機を用いて安定化せしめた。

直合体の末端基分析の結果、ここで得られた直合体は次の2種類の直合体より成り立つている事が明らかになつた。

成分 B アセタール共直合体 6.7 直合%
成分 C エチレン-プロピレン-1,4-ヘキサジエンターポリマー 1.0 直合%

この組成物の物性値は次の通りであり、優れた衝撃特性を有している。

M I	4.7 (gr/10分)
アイソツト衝撃値	3.25 (kg·cm/cm)
疲労強度	2.50 (kg/cm ²)
引張強度	5.28 (kg/cm ²)

実施例 6 ~ 27

ポリアセタール、アセタール共直合体及びエチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーの三成分より表1表に示す組成物を得た。またこれらの組成物の物性値も表1表に併せて示した。いづれの実施例においても衝撃特性に優れた組成物が得られている。

比較例 1 (特開昭54-155248号公報の方法)

実施例1の1-1で合成したポリアセタールに、エラストマーとしてエチレン-酢酸ビニル共直合

ポリアセタール(共直合体) 2.5 重量%
アセタール共直合体
(無水マレイン酸変性水素添加ポリスチレンーポリブタジエンブロックコポリマーを幹ポリマーとし、ポリアセタール共直合体を枝ポリマーとするグラフト共直合体)

7.5 重量%

尚アセタール共直合体中のエラストマー部分含有率は4.6重量%であり、数平均分子量は5×10⁴である。またポリアセタール及びアセタール共直合体のポリアセタール部分には、オキシエチレン単位が1.5mol%挿入されている。

9-2 エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー

エチレン、プロピレン及び1,4-ヘキサジエンを原料としてランダムターポリマーを得た。

(10) 組成物

(9)で得た成分A、B、Cを以下の割合で混合し、3.0mm二軸押出機を用いて均一化せしめた。

成分 A ポリアセタール(共直合体) 2.3 重量%

体、加工助剤として、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テトラメチレングリコール及びポリエチレングリコールより合成されたセグメント化ポリエステルを加え以下の組成物を開発した。

ポリアセタール 9.0 重量%
EVA共直合体 5 重量%
セグメント化ポリエステル 5 重量%

この組成物を5.0mm押出機を用いて均一に混合せしめた。この組成物の物性値は次の通りである。

M I	9.2 (gr/10分)
アイソツト衝撃値	9.6 (kg·cm/cm)
疲労強度	1.90 (kg/cm ²)

引張強度 5.20 (kg/cm²)

衝撃特性は若干改善されてはいるものの、疲労強度、引張強度の低下が大きい。

尚1-1のポリアセタールの物性値は次の通りである。

M I	1.20 (gr/10分)
アイソツト衝撃値	6.2 (kg·cm/cm)

疲労強度 280 (kg/cm²)
 引張強度 720 (kg/cm²)
比較例2 (アセタール共重合体を加えない場合)
実施例2の3-1で得たポリアセタールに、実施例2の3-3で得たエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーを加え、以下の組成物を得た。

ポリアセタール 6.9 質量%

エチレン-プロピレン-エチリデンノル

ポルヌンターポリマー 3.1 質量%

この組成物を5.0mm押出板を用いて均一に混合せしめた。この組成物の物性値は次の通りである。

M I 6.1 (gr/10分)

アイソフット荷重値 6.9 (kg·cm/cm)

疲労強度 190 (kg/cm²)

引張強度 425 (kg/cm²)

荷重特性は若干改善されてはいるものの、疲労強度、引張強度の低下が著るしい。

尚3-1のポリアセタールの物性値は次の通りである。

M I 7.5 (gr/10分)
 アイソフット荷重値 5.6 (kg·cm/cm)
 疲労強度 275 (kg/cm²)
 引張強度 645 (kg/cm²)

以下余白

表1表(つづき)

15	共重合体(オキシテトラメチレン単位投入)	3	共重合体(オキシエチレン単位投入)	トリレンジイソシアネート、エチレンリコール及びボリブチレンサクシネットより合成されたポリウレタン	9.5.5	エチレン-プロビレンコポリマー	1.5	0.2	29.9	210	480
16	共重合体(オキシエチレン単位投入)	6.5	共重合体(オキシブチレン単位投入)	メタアクリル酸性エチレン-プロビレンコポリマー	2.0	"	1.5	1.1.3	30.5	246	520
17	单致重合体	3.5	单致重合体	アクリル酸性エチレン-プロビレンコポリマー	6.6	"	30.5	1.2	18.7	215	510
18	"	2.5	"	アクリル酸2-エチルヒドロキシル酸性エチレン-プロビレンコポリマー	6.0	"	1.5	3.5	41.3	250	550
19	"	4.5	"	メタアクリル酸2-エチルヒドロキシル酸性エチレン-プロビレンコポリマー	5.0	"	5	3.8	33.5	255	555
20	"	6.5	"	アリルアルコール酸性エチレン-プロビレンコポリマー	3.3	"	2	3.9	18.9	258	560
21	"	8.5	"	アクリルアミド酸性エチレン-プロビレンコポリマー	1.3	"	2	3.7	15.6	255	600
22	"	6.0	"	メタアクリル酸2-エチルヒドロキシル酸性エチレン-プロビレン-ポリブタジエンコポリマー	3.0	"	1.0	9.5	25.8	256	560
23	"	6.0	"	水分散型ポリスチレン-ポリソブレンブロックコポリマー	2.0	"	2.0	9.4	23.3	250	560
24	"	6.0	"	ナイロン12-ポリプロビレングリコールブロックコポリマー	6	"	3.4	0.6	16.2	215	565
25	共重合体(オキシエチレン単位投入)	6.5	"	ナイロン6-6-ポリテトラメチレン-リコールブロックコポリマー	2.8	"	7	2.3	28.2	245	520
26	"	6.5	"	4,4'-ジエニルメタジイソシアネート、テトラメチレングリコール及びボリテトラメチレングリコールより合成されたポリウレタン	2.0	"	1.5	4.6	23.1	243	520
27	"	6.5	共重合体(オキシエチレン単位投入)	ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレングリコール及びボリテトラメチレングリコールより合成されたポリウレタン	1.1	エチレン-プロビレン-エチリデンノルボルネンコポリマー	2.4	2.1	21.4	240	525

手続補正書(自発)

昭和59年4月13日

特許庁長官 若杉和夫殿

1 事件の表示 昭和59年特許願第 305号

2 発明の名称 ポリアセタール組成物

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(008) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 宮崎輝



4 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5 補正の内容

- (1) 明細書第6頁第17行目「脱み」を「脱み」に訂正する。
- (2) 同第9頁第11行目「オキシエチレン単位」を「オキシアルキレン単位」に訂正する。
- (3) 同第12頁第8~9行目「2-エチルヒドロキシル」を「2-ヒドロキシエチル」に訂正する。
- (4) 同第12頁第10行目「2-エチルヒドロキシル」を「2-ヒドロキシエチル」に訂正する。
- (5) 同第17頁第3~4行目「2-エチルヒドロキシル」を「2-ヒドロキシエチル」に訂正する。
- (6) 同第21頁第17行目「指標となる。」を「指標とする。」に訂正する。
- (7) 同第25頁第15行目「にて215分間」を「にて15分間」に訂正する。
- (8) 同第41頁第1表を別紙の通り訂正する。
- (9) 同第42頁第1表(つづき)を別紙の通り訂正する。
以上

第 1 表

実 験 例	成 分 A		成 分 B		成 分 C		M.I. (g/10分)	アイソント 荷重強 度 (Kg/cm ²)	延伸強 度 (Kg/cm ²)	引張強 度 (Kg/cm ²)
	ポリアセタール 量 %	風量 %	ポリアセタ ル部分	エラストマー部分 量 %	エチレン-プロピレンゴボ リマー、エチレン-プロビ レン-ジエンターポリマー	重合 率 %				
6	单独重合体	50	单独重合体	無水マレイン酸変性エチレン -プロピレンゴボリマー	25	エチレン-プロピレン ゴボリマー	25	6.2	25.6	255 550
7	"	60	"	メタアクリル酸2-ヒドロキ シエチル変性エチレン-プロ ピレン-エチリデンノルボル ネンターポリマー	23	エチレン-プロピレン -エチリデンノルボル ネンターポリマー	17	3.5	24.2	250 565
8	"	78	"	ポリスチレン-ポリアクリ ンプロックコボリマー	12	エチレン-プロピレン-ジ シクロヘキサンターポリマー	9	4.6	22.1	250 580
9	"	88	共重合体 (オキシメチ レン単位挿入)	ポリ-エチレンテフレート -ポリエチレングリコールブ ロックコボリマー	5	エチレン-プロピレンゴボ リマー	7	4.8	13.6	260 610
10	"	20	共重合体 (オキシメチ レン単位挿入)	ポリエチレン-ブチレンテ フレート-ポリテトラメ チレングリコールプロックコ ボリマー	70	"	10	2.5	33.5	250 510
11	共重合体 (オキシメチラ メレン単位挿入)	50	单独重合	ナイロン6-ポリテトラメチ レングリコールプロックコボ リマー	15	"	35	10.6	50.1	245 520
12	共重合体 (オキシメチレ ン単位挿入)	50	"	ナイロン6-10-ポリア ロビレングリコールプロックコ ボリマー	11	"	39	13.3	36.3	242 520
13	共重合体 (オキシプロビ レン単位挿入)	15	"	4,4'-ジフェニルメタン ジイソシアネート、テトラメ チレングリコール及びポリテ トラメチレングリコールより 合成されたポリウレタン	66	エチレン-プロピレン- メチレンノルボルネンタ -ポリマー	19	10.2	37.2	240 515
14	共重合体 (オキシブチレ ン単位挿入)	5	"	4,4'-オクタノラクタ メタンジイソシアネート、ブ ロビレングリコール及びポリ エチレンアジペートより合成 されたポリウレタン	90	エチレン-プロピレン-エ チリデンノルボルネンタ -ポリマー	5	0.5	61.5	265 515

第 1 表 (つづき)

15	共重合体 (オキ シメチラメチ レン単位挿入)	3	共重合体 (オキシエチ レン単位挿入)	トリレンジソシアネート、エチレン グリコール及びポリブチレンサクシネート より合成されたポリウレタン	95.5	エチレン-プロピ レンコボリマー	1.5	0.2	29.9	210 480
16	共重合体 (オキ シエチレン単位 挿入)	65	共重合体 (オ キシエチレン 単位挿入)	メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル変性 エチレン-プロピレンコボリマー	20	"	15	11.3	30.5	246 520
17	单独重合体	35	单独重合体	アクリル酸2変性エチレン-プロピ レンコボリマー	66	"	30.5	1.2	18.7	215 510
18	"	25	"	アクリル酸2-ヒドロキシエチル変性 エチレン-プロピレンコボリマー	60	"	15	3.5	41.3	250 550
19	"	45	"	メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル 変性エチレン-プロピレンコボリマー	50	"	5	3.8	33.5	255 555
20	"	65	"	アリルアルコール変性エチレン-プロピ レンコボリマー	33	"	2	3.9	18.9	258 560
21	"	85	"	アクリルアミド変性エチレン-プロピ レンコボリマー	13	"	2	3.7	15.6	255 600
22	"	60	"	メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル変 性水素添加ポリスチレン-ポリブタジ エンプロックコボリマー	30	"	10	9.5	25.8	256 560
23	"	60	"	水素添加ポリスチレン-ポリイソブ テンプロックコボリマー	20	"	20	9.4	23.3	250 560
24	"	60	"	ナイロン12-ポリプロピレングリコ ルプロックコボリマー	6	"	34	0.6	16.2	215 565
25	共重合体 (オキ シエチレン単位 挿入)	65	"	ナイロン6-ポリテトラメチレングリ コルプロックコボリマー	28	"	7	2.3	28.2	245 520
26	"	65	"	4,4'-ジフェニルメタンジソシア ネート、テトラメチレングリコール及び ポリブチレンアジペートより合成され たポリウレタン	20	"	15	4.6	23.1	243 520
27	"	65	共重合体 (オキシエチ レン単位挿入)	ヘキサメチレンジソシアネート、テ トラメチレングリコール及びポリテトラ メチレングリコールより合成されたポリ ウレタン	11	エチレン-プロピレン -エチリデンノルボル ネンコボリマー	24	2.1	21.4	240 525